

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 542 997

(21) N° d'enregistrement national :

84 04475

(51) Int Cl³ : A 61 K 7/08.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22 mars 1984.

(71) Demandeur(s) : Société anonyme dite : L'OREAL — FR.

(30) Priorité : LU, 23 mars 1983, n° 84.708.

(72) Inventeur(s) : Jean-François Grollier.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 39 du 28 septembre 1984.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(74) Mandataire(s) : D. A. Casalonga, Josse et Petit.

(54) Composition épaisse ou gélifiée de conditionnement des cheveux contenant au moins un polymère cationique, au
moins un polymère anionique et au moins une gomme de xanthane.

(57) L'invention est relative à une composition de conditionne-
ment des cheveux se présentant sous forme d'une lotion
épaisse, stable et homogène et contenant au moins un poly-
mère cationique, au moins un polymère anionique et au moins
une gomme de xanthane.

FR 2 542 997 - A1

Composition épaisse ou gélifiée de conditionnement des cheveux contenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique et au moins une gomme de xanthane.

5 La présente invention est relative à une composition destinée au conditionnement des cheveux épaisse, stable et homogène contenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique et au moins une gomme de xanthane.

10 La demanderesse a déjà décrit et revendiqué dans son brevet français 2.383.660 des compositions à base de polymères cationiques et de polymères anioniques destinées au traitement des cheveux.

Ces compositions permettent d'obtenir sur cheveux mouillés un démêlage facile, un toucher agréable et sur cheveux séchés de la brillance, de la tenue, du volume.

15 Lorsque l'utilisation de ces compositions est prévue dans un procédé comprenant l'application de la composition avec un temps de pose au contact des cheveux et leur rinçage il est souhaitable généralement d'utiliser des compositions ayant une bonne tenue sur la tête c'est-à-dire ne coulant pas. C'est la forme généralement souhaitée pour les compositions dites de rinçage 20 ou "rinses".

La demanderesse a essayé divers épaisseurs et notamment des épaisseurs végétaux choisis dans les familles comprenant les alginates, les carra-ghénates, la gomme arabique, les dérivés cellulaires tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la carboxyméthylcellulose. De telles compositions présentent souvent l'inconvénient d'être relativement instables au stockage. On constate, en effet, une décantation pouvant entraîner, si la remise en solution des épaisseurs n'est pas totale, des propriétés cosmétiques nettement moins bonnes que celles que l'on pouvait attendre de la composition préparée initialement.

30 La demanderesse a découvert que les gommes de xanthane permettaient de préparer des compositions à base de polymères cationiques et anioniques épaisse et présentant une stabilité et une homogénéité nettement améliorées par rapport aux compositions envisagées antérieurement.

La présente invention a donc pour objet une composition destinée au conditionnement des cheveux épaissie, stable et homogène contenant au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique et au moins une gomme de xanthane.

5 L'invention concerne enfin un procédé de conditionnement des cheveux mettant en oeuvre ces compositions.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

10 La composition de conditionnement des cheveux à base de polymères cationiques et de polymères anioniques selon l'invention est essentiellement caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition épaissie ou gélifiée, stable et homogène et contenant en plus du polymère cationique et du polymère anionique au moins une gomme de xanthane.

15 Les gommes de xanthane utilisées conformément à la présente invention sont connues en elles-mêmes et sont des polysaccharides synthétisés par fermentation de certains sucres par des microorganismes tels que par la bactéries *Xanthomonas campestris*.

20 Ces gommes ont un poids moléculaire compris entre 1 million et 50 millions et une viscosité comprise entre 850 et 1600 cps pour une composition aqueuse contenant 1% de gomme de xanthane (mesurée au viscosimètre Brookfield type LVF à 60 tours/mm).

25 Les produits plus particulièrement préférés conformément à l'invention sont des produits commerciaux tels que le Keltrol commercialisé par la Société Kelco, le Rhodopol 23 C commercialisé par la Société Rhône Poulenc, l'Actigum CX 9 commercialisé par la Société Ceca et le Deuteron XG commercialisé par la Société Schöner.

30 La demanderesse a constaté que les propriétés cosmétiques apportées par l'association polymère cationique, polymère anionique n'étaient nullement modifiées par la présence de la gomme de xanthane et au contraire ces caractéristiques étaient améliorées du fait du maintien au contact des cheveux de ces polymères de façon uniforme.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir des agents tensio-actifs cationiques, anioniques, non-ioniques ou amphotères ou leurs mélanges.

Dans une des réalisations préférées, ces compositions contiennent des électrolytes tels que des sels de métaux alcalins comme les sels de sodium, de potassium ou de lithium, ces sels étant choisis de préférence parmi les halogénures tels que chlorure, bromure, les sulfates ou les sels d'acide organique comme en particulier des acétates ou lactates. Des électrolytes également utilisables conformément à l'invention sont les sels de métaux alcalino-terreux choisis de préférence parmi les carbonates, silicates, nitrates, acétates, gluconates, pantothenates et lactates de calcium, magnésium, strontium.

10 L'électrolyte préféré est le chlorure de sodium.

Les polymères cationiques et anioniques sont présents respectivement dans les compositions conformément à l'invention dans les proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids et de préférence entre 0,05 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition. Le rapport en poids entre 15 polymères cationiques et polymères anioniques varie généralement entre 0,1 et 40 et de préférence entre 0,1 et 5.

Les gommes de xanthane utilisées dans les compositions de l'invention sont présentes dans les proportions comprises entre 0,05 et 5% en poids de préférence 0,1 et 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les agents tensio-actifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges sont généralement utilisés dans les proportions de 0,1 à 70% en poids et de préférence de 0,5 à 50% par rapport au poids total de la composition.

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention sont des 25 polymères du type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire dans lesquels le groupement amine ou ammonium fait partie de la chaîne polymère ou est reliée à celle-ci et ils ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.

Les polymères anioniques sont des polymères ayant un poids moléculaire 30 compris entre 500 et 3.000.000 et comportent des groupes carboxyliques et/ou sulfoniques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à l'invention sont choisis notamment parmi les polymères suivants :

35 1°) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle (quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénomina-

tions Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le "Cafquat 734 ou 755" décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143 et le brevet français 2.393.573,

5 2°) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400, JR 30 M et LR, tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., les dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H 100 vendus par la Société National Starch et décrits dans le brevet 10 américain 4.131.576,

3°) les polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets américain 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C. 13 S vendu par la Société Meyhall,

15 4°) les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :
a) les polymères contenant des motifs de formule :

20 - A - Z - A - Z - (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, 25 alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

30 b) les polymères contenant des motifs de formule :
- A - Z₁ - A - Z₁ - (II) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁; B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, B'₁ est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la 35

5 chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361;

10 c) les produits d'alcoylation avec les halogénures d'alcoyle ou de benzyle, tosylate ou mésylate d'alcoyle inférieur et les produits d'oxydation des polymères de formules (I) et (II) ci-dessus indiquées sous a) et b).

15 5°) Les polyaminopolyamides réticulés éventuellement alcoyés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyaminopolyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi : (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides alaphiques mono et dicarboxyliques à double liaison (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylenes-polyamines bis-primaire mono- ou bis-secondaires; 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une diamine bis-primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une diamine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylénediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés, dans des proportions de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français n° 2.252.840.

20 L'alcoylation éventuelle est effectuée avec du glycidol, de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou l'acrylamide.

25 Les polyaminopolyamides réticulés et éventuellement alcoyés ne comportent pas de groupements réactifs, n'ont pas de propriété alcoylante et sont chimiquement stables.

30 Les polyaminopolyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6°) Les polyaminopolyamides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyaminopolyamide (A) (ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

5 (I) les composés du groupe comprenant (1) les bis-halohydrines (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles;

10 (II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis-halohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis-insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

15 (III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (I) susnommés et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol. La réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français n° 2.368.508.

25 7°) Les dérivés de polyaminopolyamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

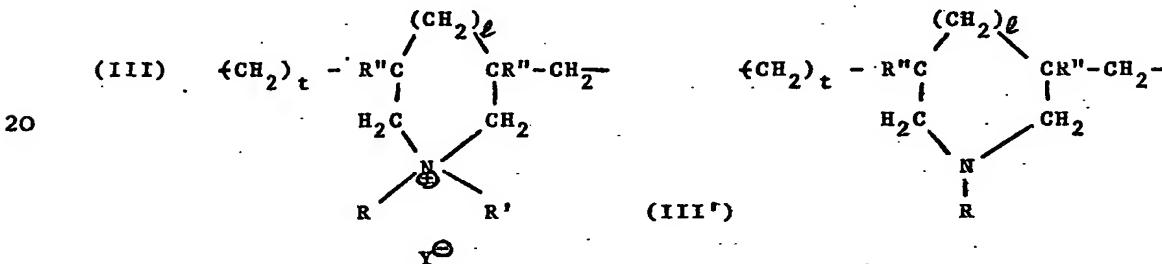
30 Parmi ces dérivés, on citera les polymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la Société SANDOZ.

35 8°) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et

des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolymamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire 5 d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolymamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347.

Les polymères de ce type sont notamment ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Herculès Incorporated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 10 101 par la Société Herculès dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxy-propyl diéthylène-triamine.

15 9°) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant à la formule (III) ou (III') :

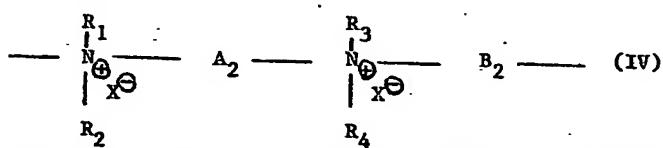


25 dans laquelle ℓ et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $\ell + t = 1$, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un 30 groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxy-alcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les polymères comportant des unités de formule III ou III' et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y^{\ominus} est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

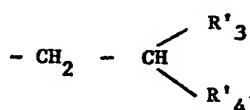
5 Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus défini, on citera l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

10 Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

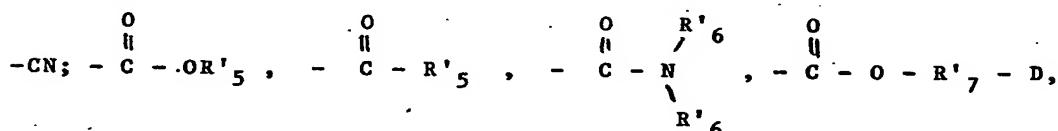
15 10°) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule :



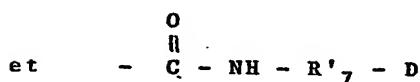
15 dans laquelle R_1 et R_2 , R_3 et R_4 égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un 20 second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement :



25 dans lequel $R'3$ désigne hydrogène ou alcoyle inférieur et $R'4$ désigne l'un des groupements suivants :



30

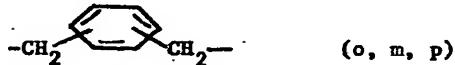


35

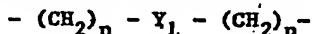
$R'5$ désignant un groupement alcoyle inférieur, $R'6$ désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, $R'7$ désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire,

A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement :

5

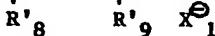
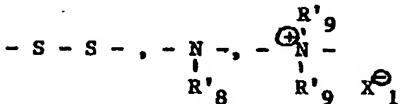


un ou plusieurs groupements :

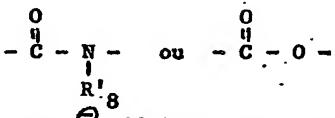
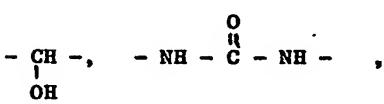


Y_1 désignant O, S, SO , SO_2 ,

10

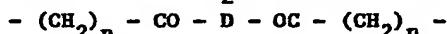


15



20 avec X_1^\ominus désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3, $R'8$ désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, $R'9$ désignant alcoyle inférieur, ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre, si A_2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :

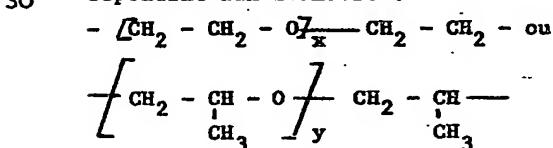
25



dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule - O - Z - O -

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine.

5 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

$$-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$$

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

d) un groupement uréylène de formule --NH--CO--NH-- ;

10 X^- est un anion tel que, chlorure ou bromure.

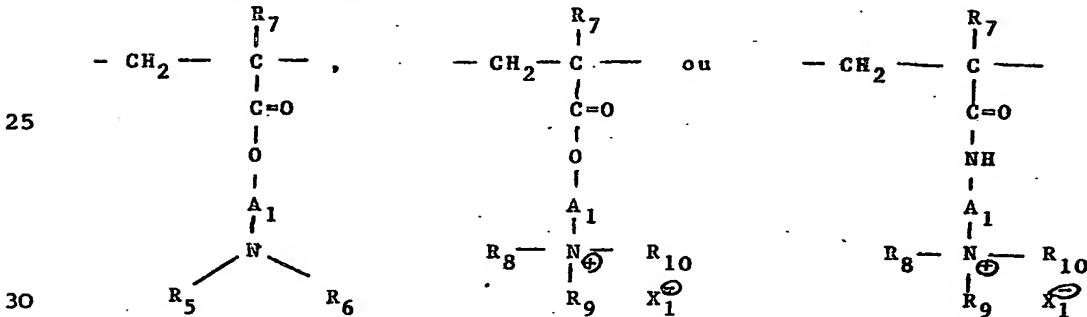
Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, les demandes francaises 2.336.434.

15 et 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

20 11°) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel R₇ est H ou CH₃

A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

35 R_8, R_9, R_{10} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou benzyle.

R_5 , R_6 représentent hydrogène ou un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

X_1 désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure, bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des :
 5 acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, esters d'alcoyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyrrolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

10 - les produits référencés sous les noms de QUATERNIUM 38, 37, 49, 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary

- les copolymères d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Herculès,

15 - le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18%,

- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la

20 copolymérisation :

- a) d'au moins un monomère cosmétique,
- b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
- c) de polyéthylène glycol, et
- d) d'un réticulant poly insaturé,

25 décrits dans le brevet français 2.189.434.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

30 Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle comporte de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocy-

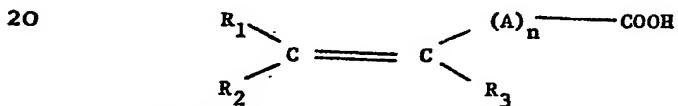
clique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyles ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

12°) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole 5 tel que par exemple le Luviquat FC 905 vendu par la Société B.A.S.F.

13°) Les polymères cationiques siliconés par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17121 et 17122, dans le brevet américain 4.185.087, la demande de brevet japonaise 80.66.506 et autrichienne 71.01171 ou encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination AMODIMETHICONE tel 10 que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique "Dow Corning 929".

15 D'autres polymères cationiques utilisables sont les polyalkylènes imines et en particulier les polyéthylèneimines, les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyuréylènes quaternaires, les dérivés de la chitine.

Les groupements carboxyliques sont apportés dans les polymères anioniques par des mono ou diacides carboxyliques insaturés représentés notamment par la formule :



25 dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène, soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH₂-COOH, phényle, benzyle.

30 Dans la formule précitée un radical alcoyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier méthyle, éthyle...

Les polymères anioniques préférés utilisés conformément à l'invention sont choisis notamment parmi :

- les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la Société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8 par la Société CIBA GEIGY, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 par la Société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN n° 7 par la Société Van der Bilt, les sels de sodium d'acides polyhydroxy-carboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la Société HENKEL;

5 - les copolymères des acides précités avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le vinyl benzène, les esters vinylique, allylique, les esters d'acides acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalcoylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956; les copolymères de ce type comportant dans 10 leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alcoylé et/ou hydroxyalcoylé tels que décrits notamment dans les brevets luxembourgeois 75370 et 75371;

15 - les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique, ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique ou cyclique, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés. De 20 tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545; 2.265.782, 2.265.781; 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la Société National Starch.

25 - Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets des E.U.A. 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet britannique 839.805. On peut citer notamment les polymères vendus sous les dénominations GANTREZ AN, S ou ES par la Société Général Anilin ou EMA 30 1325 ou 91 par la Société MONSANTO. Des polymères entrant également dans 35

5 cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide ou méthacrylamide dans leur chaîne, monoestérifiés ou monoamidifiés décrits dans les brevets français 2.350.834 et 2.357.241 de la demanderesse.

Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates tels que ceux vendus par la Société American Cyanamid sous la dénomination CYANAMER A 370.

10 Les polymères à groupement sulfonique utilisables conformément à l'invention sont choisis notamment parmi :

15 - Les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ 100.000 par la Société National STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2.198.719.

20 - Les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine et, plus particulièrement, les lignosulfonates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co et ceux en $C_{10} C_{14}$ vendus par la Société Avébène.

25 - Les sels de polyacrylamide sulfoniques, tels que ceux mentionnés dans le brevet américain 4.128.631 et plus particulièrement l'acide polyacrylamido-éthylpropane sulfonique vendu sous la dénomination COSMEDIA POLYMER HSP 1180 par la Société HENKEL.

30 - Les polymères contenant des motifs acide alkynaphthalène sulfonique salifié tel que le sel de sodium vendu sous la dénomination Darvan n° 1 par la Société Van der Bilt.

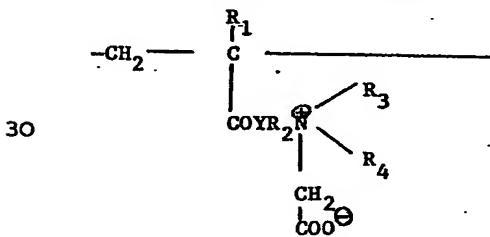
35 - Les polymères comportant dans leur chaîne au moins un motif vinylsulfonique tel que plus particulièrement les polyvinylsulfonates ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100.000 et notamment leurs sels de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium et les sels d'amines comme les sels d'alkylamines, d'alcanolamines ainsi que les copolymères comportant au moins des groupements vinylsulfoniques avec un ou plusieurs comonomères cosmétiquement acceptables tels que des acides insaturés choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique et leurs esters, les amides tels que l'acrylamide ou

le méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone. Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans les brevets français 2.238.474 et américain 2.961.431 et 4.138.477.

Il est également possible d'utiliser conformément à l'invention à la place des polymères cationiques ou bien à la place des polymères anioniques des polymères amphotères. Dans ce cas on utilise des polymères amphotères obligatoirement soit avec un polymère anionique, lorsque le polymère amphotère remplace le polymère cationique, soit avec un polymère cationique lorsque le polymère amphotère remplace le polymère anionique.

Les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïne; A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Ces polymères sont décrits notamment dans les brevets US 3.836.537 et français 1.400.366 ainsi que dans la demande de brevet français 79 29 319. On peut également utiliser des polymères amphotères de dialkylaminoalkyle méth(acrylate) ou méth(acrylamide)bétaïnisé comportant des motifs :



35 dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R₂ désigne un groupement alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, Y désigne O ou NH,

R_3 et R_4 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et les copolymères avec des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyles ayant 4 à 24 atomes de carbone et des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyles ayant 1 à 3 atomes de carbone et éventuellement d'autres monomères tels que la N-vinylpyrrolidone, l'acrylamide, l'hydroxyéthyl ou propyl acrylate ou méthacrylate, l'acrylonitrile, le styrène, le chlorostyrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, etc... connus en eux-mêmes.

Parmi les tensio-actifs cationiques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange dans les compositions capillaires selon l'invention, on peut citer en particulier : les sels d'amines grasses tels que des acétates d'alcoylamines, des sels d'ammonium quaternaire tels que des chlorure, bromure d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyltriméthylammonium, de dialcoyldiméthylammonium, d'alcoyldiméthylhydroxyéthyltriméthylammonium dans lesquels les radicaux alcoyles ont de préférence entre 1 et 22 atomes de carbone, des halogénures quaternaires de gluconamide tels que décrits dans le brevet américain 3.766.267, des halogénures quaternaires d'amide d'huile de vison, tels que décrits dans le brevet américain 4.012.398, des dérivés quaternaires d'haloalcanoates gras de dialkylaminopropylamide tels que décrits dans le brevet américain 4.038.294, des dérivés d'ammonium quaternaires des acides gras de la lanoline tels que décrits dans le brevet américain 4.069.347, des sels d'alcoylpyridinium, des dérivés d'imidazoline.

On peut également citer des composés à caractère cationique tels que des oxydes d'amines comme les oxydes d'alcoyldiméthylamine ou oxydes d'alcoylaminométhylaminé.

Parmi les tensio-actifs anioniques, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier : les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'aminoalcool des composés suivants :

- les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et éthersulfates, alcoylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates,
- les alcoylsulfonates, alcoylamides sulfonates, alcoylarylsulfonates, oléfines sulfonates, paraffines sulfonates,
- les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates;

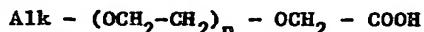
- les alcoylsulfosuccinamates;
- les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates;
- les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates;
- les alcoylphosphates, alcoylétherphosphates;
- 5 - les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptides, alcoylamidopolypeptides, alcoylséthionates, alcoyltaurates.

Le radical alcoyle de tous ces composés étant le plus souvent une chaîne linéaire de 12 à 18 atomes de carbone.

10 Les acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée.

On peut également citer :

- les acyl lactylates, le radical alcoyle comprenant de 8 à 20 atomes de carbone;
- les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la 15 formule :



sous forme de bases ou de sels où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15.

20 Parmi les tensio-actifs anioniques, ceux plus particulièrement préférés sont : le laurylsulfate de sodium, d'ammonium ou de triéthanolamine, le lauryl éthersulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le sel de triéthanolamine de l'acide lauroyl kératinique, le sel de triéthanolamine du produit de condensation d'acides de coprah et d'hydrolysats de protéines animales, les produits de formule :

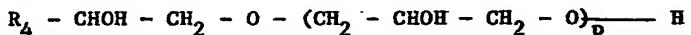


dans laquelle R est un radical alcoyle généralement de C₁₂ à C₁₄ et x varie de 6 à 10.

30 Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier : les alcools, alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse linéaire comportant 8 à 18 atomes de carbone. On peut également citer des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, 35 des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides

gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras des polyéthylène-glycols, des triesters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés du glucose, des alkylglucosides, des alkyléthers de glucoside.

5 D'autres composés entrant dans cette classe sont : les produits de condensation d'un monoalcool, d'un diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple les composés répondant à la formule :



10 dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus; tels que décrit dans le brevet français 2.091.516.

15 Des composés répondant à la formule :



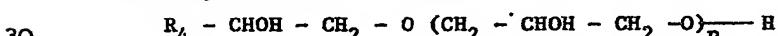
dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus tels que décrits dans le brevet français 1.477.048.

20 Des composés répondant à la formule :



25 dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant entre 8 et 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen, tels que décrits dans le brevet français 2.328.763.

Parmi ces tensio-actifs non ioniques, ceux plus particulièrement préférés répondent à la formule :



où R_4 désigne un mélange de radicaux alcoyle ayant de 9 à 12 atomes de carbone et p a une valeur statistique de 3,5.



où R_5 désigne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ et q a une valeur statistique de 4 à 5.



où R_6 désigne un mélange de radicaux dérivés des acides laurique, myristique, oléique et de coprah et r a une valeur statistique de 3 à 4.

5 Les alcools gras oxyéthylénés ou polyglycérolés préférés sont l'alcool oléique oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et le monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.

10 Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés on peut citer plus particulièrement des alcoylamino, mono et dipropionates, des bétaines telles que les N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfobétaines, les N-alcoylamidobétaines, les cycloimidiniums comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine.

15 Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

20 Ces tensio-actifs sont généralement compris dans des proportions variant entre 0,1 et 30% et de préférence entre 0,2 et 20%.

25 Les compositions capillaires utilisées pour le conditionnement des cheveux conformes à l'invention sont essentiellement utilisées comme lotions rincées.

30 Ces lotions sont des solutions que l'on applique avant ou après coloration, avant ou après décoloration, avant ou après permanente, avant ou après shampooing ou entre deux temps du shampooing, pour obtenir un effet de conditionnement des cheveux et on rince les cheveux après un temps de pose. Ce temps de pose est généralement compris entre 1 minute et 30 minutes et de préférence entre 2 et 15 minutes.

35 Le pH de ces lotions dites rincées peut varier entre 2 et 10 et il est de préférence compris entre 3 et 8.

30 Ces lotions se présentent généralement sous forme de liquide épaisse, de gel ou de crème et peuvent contenir tout en demeurant homogènes un autre épaisseur pour en modifier l'aspect et le toucher tel que la gomme de guar ou les dérivés de celle-ci ainsi que tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique tel que des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents adoucissants.

35 Le procédé de conditionnement des cheveux qui constitue un objet de l'invention est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique au

moins l'une des compositions définie ci-dessus sur les cheveux, qu'on maintient ces compositions au contact des cheveux pendant une durée suffisante pour en imprégner les cheveux de préférence compris entre 1 et 30 minutes et qu'on rince ensuite à l'eau.

5 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante :

Gafquat 755	0,7 g MA
Polyvinylsulfonate de sodium	1,8 g MA
5 Chlorure de dialkyldiméthylammonium (alkyl = dérivés d'acides gras de suif)	0,5 g MA
Actigum CX 9	0,5 g
Eau q.s.p.	100 g

10 Cette composition se présente sous forme de lotion épaissie. On applique sur les cheveux et on laisse poser pendant environ 10 minutes puis on rince les cheveux.

Les cheveux se démèlent très facilement et après séchage ils sont nerveux et gonflants.

15 Les exemples 2 à 18 qui suivent sont préparés comme la composition de l'exemple 1.

EX. n°	POLYMERÉ CATIONIQUE	MA % g	ANIONIQUE	MA % g	TENSIO ACTIF	MA % g	ELECTRO- LYTE	MA % g	GOMME DB XANTHANE	MA % g
2	JR 400	1,0	Hydagen F Gantrez ES 425	1,3 0,7	Ammonyx 4002	0,6	NaCl	4	Actigum CX 9	0,4
3	Jaguar C 13 S	0,5	Darvan n° 7	1,25			NaCl	4	KELTROL	0,5
4	Condensat d'épi- chlorhydrine sur condensat d'acide adipique et de diéthylène triamine selon l'exemple 1a du brevet français 2.252.840	1,4	Versicol E 5	2,1					KELTROL	0,4
5	Condensat d'épi- chlorhydrine sur condensat d'acide adipique et de diéthylène triamine	1,4	Versicol E 5	2,1					KELTROL	0,62
6	Gafquat 755	0,7	Polyvinylsulfo- nate de sodium	1,0	Chlorure de dialkyldiméthyl- ammonium *	0,8	NaCl	4	KELTROL	0,25
7	Gafquat 755	0,7	Polyvinylsulfo- nate de sodium	1,0	Chlorure de dialkyldiméthyl- ammonium *	0,8	NaCl	4	KELTROL	0,37
8	Merquat 550	1,8	Hydagen F	2,5					RHODOPOL 23 C	0,5
9	Delsette 101	1,2	Gantrez ES 425	1,8	Chlorure de dialkyldiméthyl- ammonium *	0,3	NaCl	4	RHODOPOL 23 C	0,4

2542997

23

EX.	POLYMERÉ			TENSIO	ELECTRO-	GOMME DE	GOMME DE
n°	CATIONIQUE	MA	ANIONIQUE	MA	LYTE	XANTHANE	GUAR
		g	g	g	g	g	g
10	Catamer Q	0,8	Cosmedia polymériser HSP 1180	0,84		NaCl	4
11	JR 400	0,7	Gantrez ES 425	1,0 0,55	Ammonyx 4002	0,45 NaCl	3
12	Condensat de la piperazine et de l'épichlorhydrine selon l'exemple 1 du brevet français 2.162.025	0,6	Cosmedia Polymer HSP 1180	1,5	Ammonyx 4002	0,6 NaCl	4
13	Cartarétine F ₄	1,0	Flexan 500	3,0	Chlorure de diaalkyldiméthyl ammonium *	0,5 NaCl	4
14	Cartarétine F ₄	1,0	Flexan 500	2,0		NaCl	4
15	Luviquat FC 905	1,5	Gantrez ES 425	2,0	Ammonyx 4002	0,4 NaCl	4
16	Luviquat FC 905	1,4	Gantrez ES 425	3,6	Ammonyx 4002	0,4 NaCl	4
17	Dow Corning 929	1,4	Hydagen F	2,0	Chlorure de dialkyldiméthyl ammonium *	0,6 NaCl	4
18	Dow Corning 929	0,8	Hydagen F	2,0	Triton CG 110 et chlorure de dialkyldiméthyl ammonium *	5,0 NaCl	4

* alkyl désigne une chaîne sulf

Les compositions des exemples 2, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 13 et 15 se présentent sous forme d'une lotion épaissie. Les compositions des exemples 3, 8, 9, 11, 14, 16, 17 et 18 se présentent sous forme d'un gel fluide.

5 Comme indiqué précédemment, ces compositions sont appliquées sur les cheveux et laissées au contact de ceux-ci pendant quelques minutes à 30 minutes et de préférence de 2 à 10 minutes. On procède ensuite au rinçage.

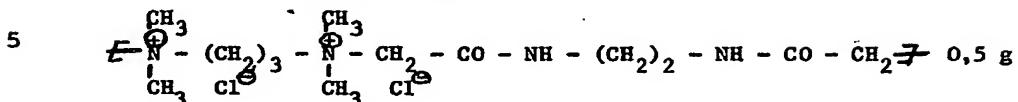
Les cheveux dans les différents cas se démêlent facilement et après séchage ils sont nerveux et gonflants.

10 Dans les différents exemples qui précèdent on a rajouté dans chaque cas de l'eau en quantité suffisante pour 100 g ainsi que les parfums et colorants destinés à améliorer la présentation de ces compositions.

EXEMPLE 19

On prépare la composition suivante :

Polymère cationique constitué de motifs récurrents :



préparé selon le BF 2 413 907.

10 Polyacrylamide modifié à caractère anionique vendu sous la dénomination de Cyanamer A 370 par la Société AMERICAN CYANAMID 1 g

Gomme de xanthane vendue sous la dénomination d'Actigum CX 9 par la Société CECA 0,25 g MA

Tensio-actif de formule :

15 R-CHOH-CH₂-O-(CH₂CHOH-CH₂-O)_n-H où R : mélange de radicaux alkyles en C₉-C₁₂ n : valeur statistique moyenne d'environ 3,5 10 g MA

préparé selon le brevet français n° 2 091 516

Chlorure de sodium 4 g

20 Le pH est de 6 ajusté avec l'acide chlorhydrique Eau q.s.p. 100 g

Cette composition est utilisée comme shampooing.

EXEMPLE 20

On prépare la composition suivante :

25 Polycondensat d'acide adipique et de diéthylène-triamine réticulé par un réticulant de formule :



0,5 g MA

préparé selon le BF 2 368 508.

30 Polyalkylnaphthalène sulfonate de sodium vendu sous la dénomination de Darvan n° 2 par la Société VANDERBILT 0,6 g MA

Gomme de xanthane vendue sous la dénomination

Rhodopol 23 par la Société RHONE POULENC 0,3 g MA

Chlorure de sodium 3 g

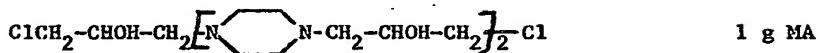
Lauryl éther sulfate de sodium et de magnésium vendu à 30 % MA sous la dénomination de Texapon ASV par la Société HENKEL
 pH = 7,9 ajusté avec l'acide chlorhydrique

5 Eau q.s.p. 100 g

Cette composition est utilisée comme shampooing.

EXEMPLE 21

On prépare la composition suivante :
 Polycondensat d'acide adipique et de diéthylène-
 10 triamine réticulé par un réticulant de formule :



préparé selon le BF 2 368 508.

15 Terpolymère d'acétate de vinyle/acide crotonique/vinyl néodécanoate vendu sous la dénomination de Résin 28.29.30 qualité E par la Société National Starch 0,5 g MA

Comme de xanthane vendue sous la dénomination

20 de Keltrol par la Société KELCO 0,1 g MA

Sel de potassium du condensat d'huile de Coco et de polypeptide du collagène vendu à 30 % MA sous la dénomination LAMEPON S par la Société GRUNAU 10 g MA

25 Chlorure de sodium 4 g

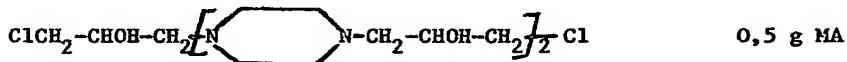
pH = 7,5 avec l'hydroxyde de sodium

Eau q.s.p. 100 g

Cette composition est utilisée comme shampooing.

EXEMPLE 22

30 On prépare la composition suivante :
 Polycondensat d'acide adipique et de diéthylène-
 triamine réticulé par un réticulant de formule :



préparé selon le BF 2 368 508.

Copolymère d'acétate de vinyle et d'acide crotonique vendu sous la dénomination de

RESYN 281310 par la Société NATIONAL STARCH

0,5 g MA

5 Gomme de xanthane vendu sous la dénomination de Keltrol par la Société KELCO

0,1 g MA

Chlorure de sodium

4 g

Hydroxypropyl gomme de guar non ionique vendu sous la dénomination Jaguar HP 60 par

10 la Société MEYHALL 1 g MA

Tensio-actif de formule :

R-CHOH-CH₂-O-(CH₂-CHOH-CH₂-O)_n-H

où R = mélange de radicaux alkyles en C₉-C₁₂

n = valeur statistique moyenne d'environ 3,5

15 préparé selon le brevet français n° 2 091 516 1 g MA

Chlorure de sodium

4 g

pH = 7,9 ajusté avec l'acide chlorhydrique

Eau q.s.p. 100 g

20 Cette composition est appliquée après shampooing sur les cheveux, puis rincée à l'eau.

EXEMPLE 23

On prépare la composition suivante :

Polycondensat d'acide adipique et de diéthylène-triamine réticulé par un réticulant de formule :

25  1 g MA

préparé selon le BF 2 368 508.

Sel de calcium de la lignine polysulfonée

30 vendue sous la dénomination Marasperse C 21 par la Société AMERICAN CAN COMPANY 0,5 g MA

Polyacrylamide modifiée à caractère anionique

vendue sous la dénomination de Cyanamer A 370

par la Société AMERICAN CYANAMID 0,1 g MA

35 Gomme de xanthane vendue sous la dénomination

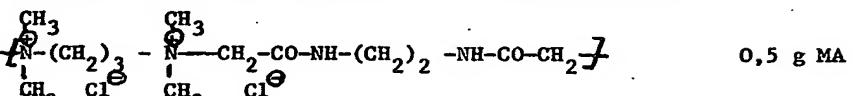
de Rhodopol 23 par la Société RHONE POULENC	0,8 g MA
Chlorure de sodium	4 g
Acide trideceth - 7 carboxylique vendu à	
90 % MA sous la dénomination Sandopan DTC	
5 acid par la Société SANDOZ	0,7 g MA
pH = 8 ajusté avec l'acide chlorhydrique	
Eau q.s.p.	100 g

Cette composition est appliquée sur les cheveux
après shampooing puis rincée.

10 EXEMPLE 24

On prépare la composition suivante :

Polymère cationique constitué de motifs récurrents :



0,5 g MA

préparé selon le BF 2 413 907.

Sel de sodium d'un acide polyhydroxy-
carboxylique vendu sous la dénomination

d'Hydagen F par la Société HENKEL 1,5 g MA

20 Gomme de xanthane vendue sous la dénomination

de Rhodopol 23 par la Société RHONE POULENC 0,15 g MA

Chlorure de sodium 3,5 g MA

Hydroxypropyl gomme de guar non ionique vendu
sous la dénomination de Jaguar HP 60 par la

25 Société MEYHALL 1,2 g MA

pH = 7,25 ajusté avec l'hydroxyde de sodium

Eau q.s.p. 100 g

Cette composition est utilisée comme après shampooing, et
elle est rincée après application.

Les noms commerciaux utilisés dans les exemples représentent les produits suivants :

ACTIGUM CX 9	Gomme de xanthane, polysaccharide résultant de la fermentation de certains sucres par des microorganismes commercialisé par la C.E.C.A.
5 AMMONYX 4002	Tensio-actif : chlorure de stéaralkonium vendu par ONYX INTERNATIONAL.
10 CARTARETINE F ₄	Copolymère acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl diéthylènetriamine vendu par la Société SANDOZ.
15 CATAMER Q	POLYQUATERNIUM 5 (nomenclature C.T.F.A. EDITION 1982) vendu par la Société RICHARDSON.
20 COSMEDIA POLYMER HSP 1180	Acide polyacrylamidoéthylpropane sulfonique vendu par la Société HENKEL.
25 DARVAN N° 7	Polyméthacrylate de sodium vendu par la Société VAN DER BILT.
DELSETTE 101	Polyamide adipique/diéthylènetriamine quaternisé à l'épichlorhydrine vendu par la Société HERCULES.
20 DEUTERON XG	Gomme de xanthane hétéropolysaccharide anionique, ayant un poids moléculaire de quelques millions viscosité d'une solution à 1% : 1200 cps mesurée au viscosimètre Brookfield LVT à 30 t/mn vendu par la Société SCHONER G.m.b.H.
25 DOW CORNING 929	Mélange d'amodiméthicone "tallowtrimonium chlorure et nonylkynol - 10 d'après le CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, Edition 1982, vendu par la Société DOW CORNING.
30 FLEXAN 500	Sel de sodium de polystyrène sulfonate de poids moléculaire de l'ordre de 500.000 vendu par la Société NATIONAL STARCH.
35 GAFQUAT 755	Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un PM de 1.000.000 commercialisé par la Société GENERAL ANILINE.

	GANTREZ ES 425	Monobutyl ester de poly (méthyl vinyléther/acide maléique) vendu par la Société GENERAL ANILINE.
5	GOMME DE GUAR 10W	Gomme de guar cationique vendu par la Société CESALFINA spa.
	HYDAGEN F	Sel de sodium d'acide polyhydroxycarboxylique vendu par la Société HENKEL.
10	JAGUAR C 13S	Hydroxypropyl trimonium chloride de gomme de guar d'après le dictionnaire CTFA vendu par la Société MEYHALL.
	JAGUAR HP 60	Hydroxypropyl gomme de guar non ionique vendu par la Société MEYHALL.
	JAGUAR CMHP	Carboxyméthylhydroxypropyl gomme de guar légèrement anionique vendu par la Sté MEYHALL.
15	JR 400	Polymère d'hydroxyéthyl cellulose et d'épichlorhydrine quaternisé avec la triméthylamine vendu par la Sté UNION CARBIDE.
	KELTROL	Gomme de xanthane, polysaccharide de poids moléculaire élevé. Viscosité d'une solution à 1% : 1200 - 1600 cPs mesurée au viscosimètre Brookfield LVT à 30 t/mm vendu par KELCO, division de MERCK & CO.
20	LUVIQUAT FC 905	Polymère quaternaire cationique de composition : vinylpyrrolidone 5% vinylimidazole 95% vendu par la Société BASF.
25	MERQUAT 550	Copolymère de chlorure de diméthylsallyle ammonium et d'acrylamide de PM > 500.000 vendu par la Société MERCK.
30	RESIN 28.29.30	Terpolymère d'acétate de vinyle/acide crotonique/vinylnéodécanoate vendu par la Société NATIONAL STARCH.

RHODOPOL 23 C

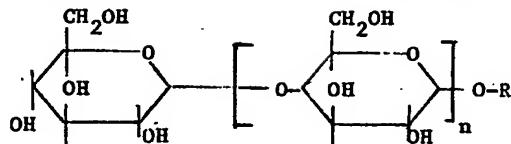
5 Gomme de xanthane, polysaccharide de PM élevé obtenu par fermentation de sucres au moyen d'un microorganisme du genre xanthomonas. vendu par la Société RHONE POULENC, viscosité d'une solution aqueuse à 0,3% = 450 ± 50 cps mesurée au viscosimètre Brookfield LVT à 30 t/mm.

VERSICOL E5

10 Mélange d'homopolymère et copolymère d'acide acrylique de viscosité 16 cps en solution à 25%, de poids moléculaire 3500 environ vendu par la Société ALLIED COLLOIDS.

TRITON CG 110

15 Alkyl éther de glucoside de formule :



dans laquelle R désigne un radical C_8C_{10} , $n = 0, 1, 2, 3$ ou 4 vendu par la Société SEPPIC.

REVENDICATIONS

1. Composition de conditionnement des cheveux caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une lotion épaisse, stable et homogène et qu'elle contient au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique et au moins une gomme de xanthane.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les polymères cationiques utilisés ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000 et que les polymères anioniques utilisés ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.
10
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi les polymères de type polyamine, polyamino polyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amino ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.
15
4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont des polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques.
20
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont présents dans les proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids, que les polymères anioniques sont présents dans les proportions comprises entre 0,01 et 10% en poids et que la gomme de xanthane est présente dans des proportions comprises entre 0,05 et 5% en poids.
25
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le rapport en poids entre polymère cationique et polymère anionique varie entre 0,1 et 40.
30
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les gommes de xanthane ont un poids moléculaire compris entre 1 million et 50 millions et une viscosité en solution aqueuse à 1% comprise entre 850 et 1600 cps.
35
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi : 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non,
2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,

3) les polysaccharides cationiques,

4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule - A - Z - A - Z - (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amines et de préférence pipérazinyle

5 et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule : - A - Z₁ - A - Z₁ - (II) dans laquelle A a la même

10 signification que ci-dessus et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et signifie au moins une fois B'₁, B₁ étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, B'₁ est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyles et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne

15 alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyles;

les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formule (I) et (II)

5) les polyamino polyamides,

20 6) les polyamino polyamides réticulés choisis parmi :

a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés,

25 les dérivés bis-insaturés, le réticulant étant utilisé dans des proportions comprises entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyaminopolyamide; b) les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

30 I - les bishalohydrines, les bis-azotidinium, les bis-haloacyl diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,

II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcroyables totalement ou partiellement avec un agent alcovant.

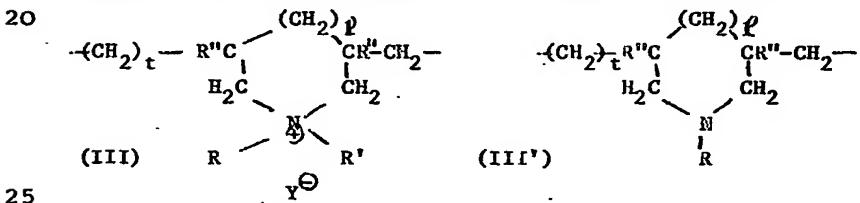
la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide,

5 7) les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels,

10 8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

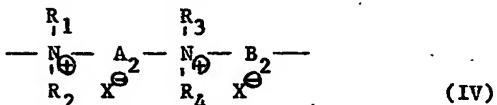
15

9) Les cyclopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (III) ou (III')



30 dans laquelle ℓ et t sont égaux à 0 ou 1 et $\ell + t = 1$, R" désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carboné, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (III) ou (III') et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y $^{\ominus}$ est un anion, tel que bromure, 35 chlorure, acéate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

10) Les polyammonium quaternaires de formule :



5 où R_1 et R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents représentent des radicaux alphabétiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement :

10 R'_3 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

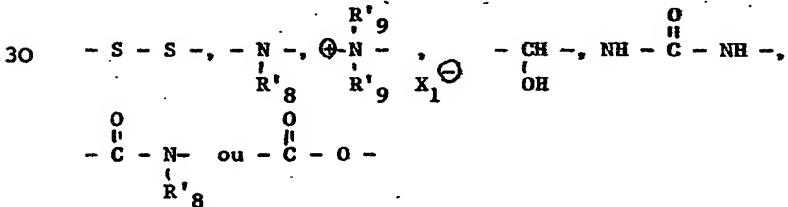
$$\begin{array}{c}
 \text{R}'_3 \\
 | \\
 - \text{CH}_2 - \text{CH} \\
 | \\
 \text{R}'_4 \quad \text{R}'_4 \text{ désignant :} \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\
 || \quad || \quad || \\
 - \text{C} - \text{O} - \text{R}'_5; - \text{C} - \text{R}'_5; - \text{C} - \text{N} \text{---} \text{R}'_6; \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 || \quad \backslash \\
 - \text{C} - \text{O} - \text{R}'_7 - \text{D}; \quad - \text{C} - \text{NH} - \text{R}'_7 - \text{D}
 \end{array}$$

15 R'_5 désignant alcoyle inférieur, R'_6 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur

20 R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire $\text{---} \text{A}_2$ et B_2 peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement :



un ou plusieurs groupements $-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_1-(\text{CH}_2)_n-$ avec Y_1 désignant O, S, SO, SO₂,



avec X_1^{\ominus} désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3,

R'8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'9 désignant alcoyle inférieur ou bien A2 et R1 et R3 forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; En outre, si A2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B2 peut également désigner un groupement :

-(CH2)n-CO-D-OC-(CH2)n dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule -O-Z-O- où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}_x \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ ou $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{y} \end{array} \right] \text{CH}_2 - \text{CH} -$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

-NH-Y-NH-

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent -CH2-CH2-S-S-CH2-CH2-,

d) un groupement uréylène de formule -NH-CO-NH-;

n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

X_1^{\ominus} désigne un anion.

11) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif :

30

$\text{CH}_2 - \overset{\text{R}_7}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{\text{A}_1}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}}} - \text{R}_8 - \overset{\text{R}_7}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{\text{A}_1}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}}} - \text{R}_{10} \quad \text{CH}_2 - \overset{\text{R}_7}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{NH}}{\underset{\text{A}_1}{\text{N}}}}} - \text{R}_8 - \overset{\text{R}_7}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{\text{A}_1}{\underset{\text{N}}{\text{N}}}}} - \text{R}_{10} \quad (\text{V})$

35 dans lequel R7 est H ou CH3; A1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone;

R_8 , R_9 , R_{10} identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5 , R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X_1^- désigne un anion méthosulfate ou halogénure.

12) Les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone-vinylimidazole,

5 13) les polymères cationiques siliconés,

14) les polyalkylène imines,

15) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,

16) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,

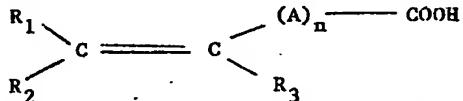
10 17) les polyuréylènes quaternaires,

18) les dérivés de la chitine.

9. Composition selon les revendications 1 ou 3, caractérisée par le fait que

- les polymères à groupement carboxylique sont dérivés de mono ou

15 diacides carboxyliques insaturés représentés par la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement

20 méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que l'oxygène, le soufre, R_1 désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R_2 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R_3 désigne un atome d'hydrogène, un groupement

25 alcoyle inférieur, $-\text{CH}_2\text{COOH}$, phényle, benzyle,

et que les polymères à groupement sulfonique sont choisis parmi :

- les sels d'acide polystyrène sulfonique

- les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine

- les sels de polyacrylamide sulfoniques

- les polymères contenant des motifs alkylnaphthalènesulfoniques salifiés,

- les polymères à motifs vinylsulfoniques.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère cationique un polymère amphotère avec le polymère anionique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère anionique, un polymère amphotère avec le polymère cationique.

12. Composition selon les revendications 10 ou 11, caractérisée par le fait que les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïne, A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou quaternaires dans laquelle au moins l'un des groupements amines porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène, -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un agent tensio-actif cationique, anionique, non-ionique, amphotère ou leur mélange dans des proportions de 0,1 à 30% et de préférence 0,2 à 20%.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère cationique, au moins un polymère anionique, une gomme de xanthane et un agent tensio-actif non ionique.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjutants habituellement utilisés en cosmétique et choisis parmi les parfums, les colorants, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents adoucissants, des polymères non ioniques, des agents acidifiants ou alcalinisants suivant l'application envisagée.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un sel de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que

le sel alcalin est choisi parmi les halogénures, sulfates, acétates ou lactates de sodium, potassium ou de lithium et que le sel alcalino-terreux est choisi parmi les carbonates, silicates, nitrates, lactates, gluconates, pantothenates et lactates de calcium, magnésium ou strontium.

5 18. Composition selon 1'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus de la gomme de guar.

19. Procédé de traitement des cheveux en vue de leur conditionnement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces cheveux au moins une composition telle que définie dans 1'une quelconque des revendications 1 à 18 et 10 qu'après avoir laissé poser de 1 à 30 minutes on les rince, puis on les sèche.